



**PCT**  
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro  
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<p>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> : <b>A61K 7/42</b></p>	<b>A1</b>	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 96/41613</b></p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 27. December 1996 (27.12.96)</p>		
<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; vertical-align: top; padding: 5px;"> <p>(21) Internationales Aktenzeichen: <b>PCT/DE96/01046</b></p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 7. Juni 1996 (07.06.96)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 195 21 951.1      8. Juni 1995 (08.06.95)      <b>DE</b></p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): <b>LANCASTER-GROUP AG [DE/DE]; Ludwig-Bertram-Strasse 8+10, D-67059 Ludwigshafen (DE).</b></p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): <b>GOLZ, Karin [DE/MC]; (MC). ZASTROW, Leonhard [DE/MC]; 34, quai des Sanbarbani, MC-98000 Monaco (MC). STANZL, Klaus [DE/US]; 47 Wyndham Close, White Plains, NJ 10605 (US). GERBRON, Jaques [FR/FR]; 19, avenue Carnot, F-06500 Menton (FR). FERRERO, Louis [FR/FR]; 25, corniche Adré-de-Joly, F-06000 Nice (FR).</b></p> <p>(74) Anwälte: <b>WALTER, Wolf-Jürgen usw.; Normannenstrasse 1-2, D-10367 Berlin (DE).</b></p> </td> <td style="width: 50%; vertical-align: top; padding: 5px;"> <p>(81) Bestimmungsstaaten: <b>AU, CA, CN, CZ, HU, IL, JP, PL, SK, US, eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</b></p> <p><b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i></p> </td> </tr> </table>			<p>(21) Internationales Aktenzeichen: <b>PCT/DE96/01046</b></p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 7. Juni 1996 (07.06.96)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 195 21 951.1      8. Juni 1995 (08.06.95)      <b>DE</b></p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): <b>LANCASTER-GROUP AG [DE/DE]; Ludwig-Bertram-Strasse 8+10, D-67059 Ludwigshafen (DE).</b></p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): <b>GOLZ, Karin [DE/MC]; (MC). ZASTROW, Leonhard [DE/MC]; 34, quai des Sanbarbani, MC-98000 Monaco (MC). STANZL, Klaus [DE/US]; 47 Wyndham Close, White Plains, NJ 10605 (US). GERBRON, Jaques [FR/FR]; 19, avenue Carnot, F-06500 Menton (FR). FERRERO, Louis [FR/FR]; 25, corniche Adré-de-Joly, F-06000 Nice (FR).</b></p> <p>(74) Anwälte: <b>WALTER, Wolf-Jürgen usw.; Normannenstrasse 1-2, D-10367 Berlin (DE).</b></p>	<p>(81) Bestimmungsstaaten: <b>AU, CA, CN, CZ, HU, IL, JP, PL, SK, US, eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</b></p> <p><b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i></p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: <b>PCT/DE96/01046</b></p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 7. Juni 1996 (07.06.96)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 195 21 951.1      8. Juni 1995 (08.06.95)      <b>DE</b></p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): <b>LANCASTER-GROUP AG [DE/DE]; Ludwig-Bertram-Strasse 8+10, D-67059 Ludwigshafen (DE).</b></p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): <b>GOLZ, Karin [DE/MC]; (MC). ZASTROW, Leonhard [DE/MC]; 34, quai des Sanbarbani, MC-98000 Monaco (MC). STANZL, Klaus [DE/US]; 47 Wyndham Close, White Plains, NJ 10605 (US). GERBRON, Jaques [FR/FR]; 19, avenue Carnot, F-06500 Menton (FR). FERRERO, Louis [FR/FR]; 25, corniche Adré-de-Joly, F-06000 Nice (FR).</b></p> <p>(74) Anwälte: <b>WALTER, Wolf-Jürgen usw.; Normannenstrasse 1-2, D-10367 Berlin (DE).</b></p>	<p>(81) Bestimmungsstaaten: <b>AU, CA, CN, CZ, HU, IL, JP, PL, SK, US, eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</b></p> <p><b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i></p>			
<p>(54) Title: <b>MULTI-PHASE LIGHT SCREENING AGENT, PROCESS FOR ITS PRODUCTION AND FOR ITS APPLICATION TO THE SKIN</b></p> <p>(54) Bezeichnung: <b>MEHRPHASIGES LICHTSCHUTZMITTEL, VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG UND ZUM AUFTRAGEN AUF DIE HAUT</b></p> <p>(57) Abstract</p> <p>The invention relates to a multi-phase light screening agent. The aim of the invention is to provide an improvement in the light screening properties by a special arrangement of prior art light screening agents and prevent direct contact between chemical filters and the skin. The light screening agent consists of at least two separate and essentially liquid phases, where the u/v filters are in at least two separate phases and the phases spontaneously separate after a brief and gentle mixing process while the u/v filters remain in the phase in which they were originally contained. The light screening factor is increased by a multiple by the multi-layer arrangement of the invention. It can be applied to the skin via a dispenser in which the liquid phases are separate and mixed before use.</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Die Erfindung betrifft ein mehrphasiges Lichtschutzmittel. Erfindungsaufgabe ist es, durch besondere Anordnung bekannter Lichtschutzmittel in einem Formulierungssystem eine Verbesserung der Lichtschutzeigenschaften herbeizuführen und den direkten Kontakt von chemischen Filtern mit der Haut zu vermeiden. Das Lichtschutzmittel besteht aus wenigstens zwei voneinander getrennt vorliegenden und im wesentlichen flüssigen Phasen, wobei sich die UV-Filter wenigstens in zwei getrennten Phasen befinden und wobei sich die Phasen nach einem kurzzeitigen und schonenden Mischvorgang spontan trennen unter Verbleiben der jeweiligen UV-Filter in der Phase, in der sie ursprünglich enthalten waren. Durch die erfindungsgemäße mehrschichtige Anordnung wird der Lichtschuttfaktor um ein Mehrfaches erhöht. Das Auftragen auf die Haut kann über einen Dispenser mit darin getrennt vorliegenden flüssigen Phasen und Vermischen der Phasen vor dem Gebrauch erfolgen.</p>				

**LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

WO 96/41613

PCT/DE96/01046

Mehrphasiges Lichtschutzmittel, Verfahren zur  
Herstellung und zum Auftragen auf die Haut

Die Erfindung betrifft ein neues mehrphasiges Lichtschutzmittel mit verbesserten Lichtschutzeigenschaften.

Es sind bereits eine Vielzahl von Lichtschutzformulierungen bekannt, die als Emulsionen für die Ausfilterung (Absorption oder Reflexion) der UVB-Strahlung (Bereich 290 bis 320 nm) und der UVA-Strahlung (Bereich 320 bis 400 nm) bestimmte organische und anorganische Wirkstoffe enthalten. Als organische Wirkstoffe sind insbesondere die Derivate des Dibenzoylmethans, des Benzophenons, der Salicylsäure, der Zimtsäure, des 3-Benzylidencamphers, der 4-Aminobenzoesäure usw. bekannt. Als anorganische Wirkstoffe sind Pigmente bekannt, wie die Oxide von Titanium, Eisen, Zink, Silicium, Aluminium, Zirkonium usw. Ein dem Titandioxid als Überlegen bezeichnetes Gemisch von organischen und anorganischen Stoffen ist ebenfalls bekannt (EP-A-588498).

In der Hauptsache ist die Entwicklung bei den Lichtschutzformulierungen zu neuen Wirkstoffen hingegangen bzw. zur Kombination von bekannten Wirkstoffen. Allgemein liegen diese in Emulsionen vor, um eine gute und gleichmäßige Verteilung auf der Haut zu gewährleisten, wobei Agglomerationen von anorganischen Pigmenten durch grenzflächenaktive Stoffe verhindert wurden.

WO 96/41613

PCT/DE96/01046

## 2

Es sind jedoch auch Hydrodispersionen bekannt geworden, bei denen ein Emulgator nicht vorhanden ist, und die eine Dispersion einer diskontinuierlichen Lipidphase (flüssig, fest oder halbfest) in einer äußeren kontinuierlichen (wäßrigen) Phase darstellen. Die Stabilität eines solchen Emulgator-freien Systems wird z.B. durch Aufbau eines Gelgerüsts in der wäßrigen Phase erreicht mit einer stabilen Suspendierung der Lipidtröpfchen in diesem Gelgerüst. Nachteilig bei diesen Hydrodispersionen ist die notwendige hohe Konzentration von UV-Filtermaterialien und deren Klebrigkeit.

Die EP-A-603080 beschreibt eine kosmetische oder dermatologische Zwei-Phasen-Zusammensetzung, bestehend aus einer wäßrigen und einer separaten Ölphase, die in der wäßrigen Phase Alkyldimethylbenzyl-ammoniumchlorid enthält, und die sich zum Abschminken oder zur Hautpflege eignet.

Aus der WO 94/17779 sind Hydrodispersionen bekannt, die ein emulgatorfreies Produkt darstellen, um mögliche Reizwirkungen von Emulgatoren (Mallorca-Akne) zu vermeiden. Die Stabilität der Dispersionen soll durch eine innere Lipidphase mit den anorganischen Pigmenten und eine äußere wäßrige Phase gewährleistet werden.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, unter Einsatz bekannter Lichtschutzmittel durch besondere Anordnung dieser Mittel in einem Formulierungssystem eine Verbesserung der Lichtschutzeigenschaften herbeizuführen und den direkten Kontakt von chemischen Filtern mit der Haut zu vermeiden.

Erfindungsgemäß besteht das neue Lichtschutzmittel aus wenigstens zwei voneinander getrennt vorliegenden und im wesentlichen flüssigen Phasen, wobei sich UVA- und/oder UVB-Filter und/oder UVC-Filter (im folgenden: UV-Filter) wenigstens in zwei getrennten Phasen befinden, wobei sich die Phasen nach einem kurzzeitigen und schonenden Mischvorgang spontan trennen unter Verbleiben der jeweiligen UV-Filter in der Phase, in der sie ursprünglich enthalten waren.

Es wurde gefunden, daß durch Spreiten auf der Haut von einer der getrennt vorliegenden Phasen und Anordnung wenig-

WO 96/41613

PCT/DE96/01046

## 3

stens einer zweiten Phase darüber, wobei sich die zweite mit der ersten Phase im wesentlichen nicht mischt und jede Phase einen UV-Filter enthält, eine verbesserte Absorption der UV-Strahlung gegenüber einer Emulsion erhalten wird, die die gleiche Menge dieser UV-Filter enthält. Umgesetzt auf den Lichtschuttfaktor bedeutet dies eine Erhöhung um wenigstens zwei Stufen, vorzugsweise 4 bis 10 Stufen.

Es wird jedoch auch schon eine Verbesserung des Lichtschuttfaktors erreicht, wenn nur eine Phase einen UV-Filter enthält, und die andere Phase keinen UV-Filter aber von der einen Phase unterschiedliche Substanzen enthält, da je nach Schichtdicke und gegebenenfalls Art der Schicht die Eindringtiefe bzw. Brechnung einfallender Strahlung unterschiedlich ist.

Das erfindungsgemäße Lichtschutzmittel, bestehend aus wenigstens zwei getrennten Phasen, vorzugsweise aus drei oder mehr Phasen, kann auf die Haut aufgetragen werden und bildet dort diese Phasen nach dem Auftragen spontan wieder aus. Das bedeutet, der Mischvorgang durch Verreiben des aus einem Vorratsbehälter entnommenen kompletten Lichtschutzmittels bewirkt nur eine momentane Durchmischung, die anschließend durch die Art der gewählten Phasen und deren physikalische Eigenschaften nahezu vollständig wieder aufgehoben wird. Infolge der Phasentrennung ergibt sich ein schichtförmiger Aufbau des Lichtschutzmittels auf der Haut. Dabei sind die UV-Filter so ausgewählt, daß diese nach der Durchmischung wieder in der jeweiligen Phase (Schicht) vorhanden sind, in der sie ursprünglich, d.h. vor dem Mischvorgang enthalten waren.

Ein bevorzugter Aufbau ist beispielsweise folgender, bezogen auf die Hautoberfläche:

(A) eine unmittelbar auf der Haut befindliche, ein oder mehrere Fluorcarbone und als ein UV-Filter ein anorganisches Pigment enthaltende Phase;

(B) eine darüber liegende Phase aus einem polymeren Lack oder einer polymeren filmbildenden Verbindung in einem organischen Lösungsmittel (im folgenden: polymerer Lack), gegebenenfalls im Gemisch mit einem UV-Filter; und

WO 96/41613

PCT/DE96/01046

4

(C) eine darüber liegende ölige Phase mit einem darin enthaltenen UV-Filter.

Dabei beträgt der Anteil der Phasen, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung in einer solchen beispielhaften Zusammensetzung etwa

15 bis 35 Gew-% Phase (A); 5 bis 25 Gew-% Phase (B); und 25 bis 80 Gew-% Phase (C).

Es können auch weitere Phasen in das Lichtschutzmittel miteinbezogen werden, z.B. eine weitere ölige Phase (D) in Form eines Siliconöles, gegebenenfalls mit einem darin enthaltenen lipophilen UV-Filter, sowie andere Phasen.

Bei einem Schichtaufbau mit drei oder mehr Phasen ist beispielsweise zwischen einer öligen und einer nicht-öligen Schicht eine Phase vorgesehen, die vorzugsweise aus einem polymeren Lack in einem dafür geeigneten hautverträglichen Lösungsmittel besteht. Ein solcher Lack ist zum Beispiel Schellack.

Schellack ist ein natürliches Harz tierischen Ursprungs mit einer durchschnittlichen Molmasse von 1000 g/Mol. Es besteht hauptsächlich aus Hydroxycarbonsäuren, die teilweise ungesättigt sind, Aldehyd-Gruppen enthalten und in Ester- oder Lacton-Form vorliegen. Es verträgt sich gut mit anderen Harzen, Polymeren und Additiven und ist physiologisch und toxikologisch unbedenklich.

Ein geeignetes Polysiloxan-Copolymeres, das in einer öligen Phase enthalten sein kann, ist beispielsweise Poly(dimethylsiloxan) und Poly(isobutylmethacrylat), ein Copolymeres von Poly(dimethylsiloxan) und Polyacrylat, ein Copolymeres von Poly(dimethylsiloxan) und Poly(isobutylmethacrylat)-haltigen Copolymeren (z.B. SA 70-5 von 3M-Company, USA).

Als nicht-ölige Phase eignet sich bevorzugt eine Fluorcarbone, insbesondere Perfluorcarbone enthaltende Phase. Einsetzbare Perfluorcarbone sind Perfluordekalin, Perfluortributylamin, Perfluorooctylbromid, Bis-Fluor(butyl)ethen oder C<sub>6</sub>-C<sub>9</sub>-Perfluoralkane und Gemische dieser untereinander und/oder mit Perfluorpolyethern. Ein bevorzugtes Perfluorcarbon ist Per-

WO 96/41613

PCT/DE96/01046

5

fluordekalin. Besonders bevorzugt ist ein Gemisch von Perfluordekalin und Perfluorpolymethyl-isopropylether. Darin suspendiert werden UV-Filter, wie z.B. anorganische Oxide oder Melanin. Die Viskosität einer solchen Phase ist über das Molekulargewicht des Perfluorpolyethers leicht einzustellen.

Die Perfluorcarbone selbst sind vollständig untoxisch und gegen äußere Einflüsse wie physikalische und chemische Einflüsse (organische Lösungsmittel, Säuren, Alkali, UV-Bestrahlung, Temperatur) sehr stabil.

Ein vorteilhaftes Mischungsverhältnis der als besonders bevorzugt genannten Mischung liegt beispielsweise im Bereich von 1,5 bis 3 zu 3 bis 1,5.

Die Phasentrennung ist auf die unterschiedliche Art der phasenbildenden Grundbestandteile zurückzuführen oder auf deutliche Unterschiede in solchen physikalischen Eigenschaften wie z.B. Dichte, Hydrophilie, Hydrophobie. Im allgemeinen wird bei jeder Phase eine ausgeprägte Phasengrenzfläche ausgebildet, die sich vorzugsweise über die gesamte Phasengrenzfläche der anderen Phase ohne Unterbrechung erstreckt, d.h. eine Bildung von Tröpfchen oder einzelnen Feldern wird vermieden. Die erfindungsgemäß eingesetzten Phasen sind im wesentlichen nicht miteinander mischbar und liegen somit voneinander getrennt vor. Dieser Zustand ist zumindest für den Zeitraum unmittelbar nach der Phasenvermischung bis zu einige Minuten danach stabil, vorzugsweise bis zu einige Stunden danach.

In den jeweiligen Phasen liegt in möglichst homogener Verteilung ein einziger UV-Filter vor. Ein solcher UVB-Filter kann z.B. sein

ein Salicylsäureester, wie Salicylsäure-(2-ethylhexyl)ester, Salicylsäurementhylester, Salicylsäure-(4-isopropylbenzyl)ester;

ein Benzophenon wie 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon;

ein 4-Aminobenzoessäureester, wie 4-(Dimethylamino)-benzoessäure-(2-ethylhexyl)ester, 4-(Dimethylamino)benzoessäureamylester;

ein 3-Benzylcampher-Derivat, wie 3-(4-Methylbenzyliden)campher oder 3-Benzylidencampher;

WO 96/41613

PCT/DE96/01046

## 6

ein Zimtsäureester, wie 4-Methoxyzimtsäure(2-ethylhexyl)ester oder 4-Methoxyzimtsäure-isopentylester; oder ein Benzmalonsäureester oder ein Triazin.

Eine Kombination mit UVA-Filtern wie Dibenzoylmenthan-Derivaten, wie 1-(4'-tert-Butylphenyl)-3-(4'-methoxyphenyl)propan-1,3-dion oder 1-Phenyl-3-(4'-isopropylphenol)propan-1,3-dion kann vorteilhaft sein.

Die oben genannten UV-Filter sind lipophil und eignen sich daher zur Einbeziehung in eine oder mehrere der öligen Phasen. Diese Phase kann vorzugsweise zusätzlich auch Radikalfänger wie beispielsweise Vitamin E enthalten.

In die nicht-ölige Phase kann vorteilhaft ein hydrophiler UV-Filter eingebracht werden. Zu hydrophilen UV-Filtern gehören

Sulfonsäurederivate von Benzophenonen, wie 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon-5-sulfonsäure und deren Salze;

2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure und deren Salze;

3-Benzylidencampher-sulfonsäuren, wie 4-(2-Oxo-3-bornylidenmethyl)benzolsulfonsäure usw. und Salze davon.

Anorganische Pigmente, wie Titaniumdioxid und Zinkoxid und deren Gemische mit Aluminiumoxid und/oder Siliciumdioxid können vorteilhaft in der nicht-öiligen Phase als UV-Filter enthalten sein. Dies ist eine besondere erfindungsgemäße Maßnahme, die den Vorteil mit sich bringt, daß bei Anordnung anorganischer Pigmente in der der Haut am nächsten kommenden Phase keine Probleme des Anwenders mit allergischen Reizen durch chemische UV-Filter auftreten. Besonders bevorzugt dabei ist Titaniumdioxid.

Die Teilchengröße der anorganischen Pigmente beträgt dabei vorzugsweise weniger als 400 nm, insbesondere weniger als 300 nm. Auch natürliche Pigmente wie zum Beispiel Melanin können eingesetzt werden.

Im allgemeinen werden in dem Lichtschutzmittel der Erfindung lipophile Filter in der öiligen Phase vorhanden sein und hydrophile Filter in der nicht-öiligen Phase. Bei einem drei- oder mehrschichtigen Aufbau können in einer oder zwei zwischen



WO 96/41613

PCT/DE96/01046

7

diesen öligen und nicht-öligen Phasen liegenden weiteren Phasen ebenfalls UV-Filter enthalten sein. Diese Filter sind von den benachbarten Phasen vorzugsweise unterschiedlich, um zu gewährleisten, daß bei der Phasentrennung nach dem Mischvorgang auch der für die Zwischenphase vorgesehene UV-Filter in dieser Schicht wieder enthalten ist. Die Art dieses Filters kann je nach den Filtern in den Nachbarphasen unterschiedlich sein und ist vom Fachmann unter Berücksichtigung der obigen Gesichtspunkte festzulegen.

Es können natürlich auch mehrere UV-Filter in einer Phase enthalten sein, vorausgesetzt in einer zweiten Phase befindet sich wenigsten ein weiterer UV-Filter.

Überraschenderweise zeigt sich bei der erfindungsgemäßen Schichtung mehrerer getrennter Phasen übereinander, daß

1. die Absorption von zwei UV-Filtern jeweils allein in einer homogenen Phase (Schicht) wesentlich größer ist, als die Absorption derselben Filter im Gemisch miteinander in nur einer einzigen Phase, gleiche Konzentrationen vorausgesetzt;
2. die Absorption um so höher ist, je homogener der Filter verteilt ist und je dicker die Schicht ist;
3. durch die Anordnung einer Schicht unmittelbar auf der Hautoberfläche allein mit anorganischen Pigmenten (sog. physikalische Filter) eine Beeinträchtigung empfindlicher Haut gegenüber den organischen Filtern (chemische Filter) vermieden wird und dadurch allergische Hautreaktionen ausbleiben;
4. sich auf diese Weise bei schichtartig getrenntem Aufbau eines Lichtschutzmittels gegenüber der üblichen Emulsion ein verringerter Einsatz des Wirkstoffes (UV-Filter) ergibt, oder man erhält bei gleicher Wirkstoffmenge einen höheren Lichtschutzfaktor;
5. ein angenehmes, weiches Hautgefühl (feeling) ohne jegliche Klebrigkeit erhalten wird;
6. hohe Anteile anorganischer Pigmente wie z.B.  $\text{TiO}_2$  zu keinem Weißeln-Effekt führen, d.h. die weiße Schlieren-

WO 96/41613

PCT/DE96/01046

8

bildung bei Wasserkontakt tritt nicht auf.

Ein weiterer Vorteil der vorliegenden Erfindung besteht bei mehrschichtigem Aufbau und Einbeziehung einer Schicht mit einem polymeren Lack darin, daß die Wasserresistenz des Lichtschutzmittels wesentlich verbessert wird. Das ist insbesondere für Lichtschutzmittel ein bedeutender Fortschritt, weil dadurch das oftmalige Auftragen des Mittels auf die Haut beim Baden in Gewässern und Schwimmbädern vermieden wird. Es wurde festgestellt, daß der einmalige Auftrag des Mittels und mehrmaliges Baden danach einen Schutz für wenigstens 3 bis 4 Stunden bedeutet, ohne daß ein nochmaliger Auftrag erfolgen muß.

Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung eines Lichtschutzmittels, das dadurch gekennzeichnet ist, daß wenigstens zwei voneinander getrennt vorliegende und im wesentlichen flüssige Phasen, von denen wenigstens eine, vorzugsweise jedoch zwei Phasen einen UV-Filter enthält/enthalten, in einen Behälter eingebracht werden. Dabei liegen die Phasen in dem Behälter voneinander getrennt oder räumlich voneinander getrennt vor; vorzugsweise liegen die Phasen räumlich voneinander getrennt vor.

Unter "im wesentlichen flüssige Phasen" im Sinne der vorliegenden Erfindung werden Stoffe verstanden, die leichtflüssig bis pasten- oder gel-artig sind und die beim Auftragen auf die Haut noch gleichmäßig verteilbar sind.

Unter "nicht mischbare Phasen" im Sinne der vorliegenden Erfindung werden Stoffe verstanden, die sich mit oder ohne Zugabe irgendwelcher Hilfsmittel entweder nicht oder nur sehr schwer miteinander vermischen bzw. die sich aufeinander ausbreiten, ohne daß eine wesentliche Mischphase entsteht. Der Zustand der Nichtmischbarkeit untereinander sowie der von Flüssigkeiten ist auf den Temperaturbereich von 5 bis 50° C bezogen, normalerweise also Umgebungstemperatur.

"Voneinander getrennt vorliegend" sind Phasen, die eine Schichtbildung zeigen, wenn sie übereinandergeschichtet oder schonend miteinander vermischt werden. "Räumlich voneinander

WO 96/41613

PCT/DE96/01046

9

getrennt" sind Phasen, die ohne direkte Berührung miteinander angeordnet sind.

Unter "kurzem und schonenden Mischvorgang" wird ein Mischvorgang verstanden, der weniger als etwa eine Minute beträgt und der ohne wesentliche Krafteinwirkung erfolgt, z.B. durch Ineinanderfließenlassen der Phasen und/oder durch Verreiben der Phasen auf der Haut.

Unter "spontan trennen" wird verstanden, daß nach kurzem und schonendem Mischvorgang eine Schichtausbildung innerhalb von Sekunden bis weniger als 10 Minuten erfolgt.

Das erfindungsgemäße Verfahren zum Auftragen eines Lichtschutzmittels auf die Haut besteht darin, daß in einem Dispenser getrennt vorliegende oder räumlich getrennt vorliegende, im wesentlichen flüssige Phasen, wobei sich UVA- und/oder UVB-Filter wenigstens in zwei getrennten Phasen befinden, unmittelbar vor dem Auftragen in vorbestimmten Mischungsverhältnissen miteinander vermischt und in gemischter Form auf die Haut aufgetragen und verteilt werden.

Ein bevorzugtes Verfahren zum Auftragen des Lichtschutzmittels besteht darin, daß in einem Dispenser räumlich voneinander getrennt vorliegende, im wesentlichen flüssige und wasserfreie Phasen, bestehend aus wenigstens

- (1) einer öligen Phase mit einem darin enthaltenen UV-Filter,
- (2) einer Phase aus einem polymeren Lack oder einer polymeren filmbildenden Verbindung in einem organischen Lösungsmittel und gegebenenfalls einem UV-Filter enthaltend,
- (3) einer ein oder mehrere Fluorcarbone und ein anorganisches Pigment als UV-Filter enthaltenden Phase

unmittelbar vor dem Auftragen in vorbestimmten Mischungsverhältnissen kurzzeitig und schonend miteinander vermischt und in gemischter Form auf die Haut aufgetragen und verteilt werden.

Ein Dispenser zum Auftragen des erfindungsgemäßen Lichtschutzmittels kann beispielsweise ein drei Kammern aufweisender und unter Druck stehender oder unter Druck zu setzender Behälter sein, der z.B. in diesen Kammern in vorbestimmter

WO 96/41613

PCT/DE96/01046

10

Menge die Einzelphasen enthält. Diese werden dann durch Betätigung des Druckventils in einem Mischkopf im gewünschten Mischungsverhältnis miteinander vermischt und durch eine Ausgabeöffnung herausgedrückt. Im Anschluß daran erfolgt die Verteilung auf der Haut durch den Anwender.

Die Erfindung soll nachstehend durch Beispiele näher erläutert werden. Alle Prozentangaben sind auf das Gewicht (die Masse) bezogen, sofern keine anderslautenden Angaben gemacht wurden.

Die Herstellung der einzelnen Phasen erfolgt in der Weise, daß für die Phase A das anorganische Pigment, z.B.  $\text{TiO}_2$ , und gegebenenfalls ein Farbpigment im flüssigen Medium dispergiert werden. Bei Phase B werden der polymere Lack oder Filmbildner und gegebenenfalls chemische UV-Filter in das Lösungsmittel gegeben und gemischt. Für die Phase C oder weitere Phasen werden in die flüssigen Öle oder Siliconpolymeren chemische Filter, gegebenenfalls auch in Verbindung mit Antioxidantien wie Vitamin E, eingetragen und miteinander vermischt.

#### Beispiel 1

Es wurden die einzelnen Phasen getrennt hergestellt durch Vermischen der jeweiligen Bestandteile in oben angegebener Weise.

##### Phase A

Perfluordekalin	60 %
Perfluorpolymethylisopropylether (Fomblin HC)	30 %
UV-Filter $\text{TiO}_2$	10 %

##### Phase B

Schellack	1,0 %
UV-Filter Benzophenon-3 (2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon)	2,0 %
UV-Filter Octylmethoxycinnamat (2-Ethylhexyl-p-methoxycinnamat)	4,5 %
Isopropanol	q.s.

WO 96/41613

PCT/DE96/01046

11

Phase C

Jojobaöl	5,0 %
UV-Filter Benzophenon-3	6,0 %
Vitamin E	1,0 %
UV-Filter Octylmethoxycinnamat	5,5 %
Dioctylether	q.s.

Der Anteil der Phasen A, B bzw. C betrug im Gesamtgemisch 35 % , 20 % bzw. 45 %.

Beispiel 2

Es wurden die einzelnen Phasen getrennt hergestellt durch Vermischen der jeweiligen Bestandteile in fachgemäßer Weise.

Phase A

Perfluordekalin	q.s
UV-Filter TiO <sub>2</sub>	8 %
Zinkoxid	7 %
Kaolin/Siliciumdioxid	10 %

Phase B

Schellack	3,0 %
UV-Filter Natrium- und Triethanolaminsalze von 2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure	20,0 %
UV-Filter Octylmethoxycinnamat	4,5 %
Ethanol	q.s.

Phase C

Jojobaöl	7,5 %
Isohexadecan	3,5 %
Vitamin E	1,0 %
UV-Filter Octylmethoxycinnamat	15,5 %
Oxybenzon	9,5 %
Dioctylether	q.s.

Der Anteil der Phasen A, B bzw. C betrug im Gesamtgemisch 15 % , 5 % bzw. 80 %.

WO 96/41613

PCT/DE96/01046

12

Beispiel 3

Es wurden die einzelnen Phasen getrennt hergestellt durch Vermischen der jeweiligen Bestandteile in fachgemäßer Weise.

Phase A

C <sub>12</sub> -C <sub>15</sub> -Alkylbenzoat	q.s.
UV-Filter TiO <sub>2</sub>	20 %

Phase B

Isopropanol	q.s.
UV-Filter Natrium- und Triethanolaminsalze von 2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure	10,0 %

Phase C

Siliconöl	q.s.
Poly(dimethylsiloxan)-g-poly(isobutylmethacrylat)	25 %
UV-Filter Oxybenzon	10 %
UV-Filter Octylmethoxycinnamat	5 %

Der Anteil der Phasen A, B bzw. C betrug im Gesamtgemisch 30 % , 20 % bzw. 50 %.

Beispiel 4 (Sonnenschutz als leichtes Make up)

Es wurden die einzelnen Phasen getrennt hergestellt durch Vermischen der jeweiligen Bestandteile in fachgemäßer Weise.

Phase A

C <sub>12</sub> -C <sub>15</sub> -Alkylbenzoat	q.s.
UV-Filter TiO <sub>2</sub>	5 %
Zinkoxid	2,5 %
Kaolin*	5,0 %
pigmentierte Farben für Make up	2,0 %
lösliche Farben	1,5 %

Phase B

Schellack	0,5 %
Isopropanol	q.s.
UV-Filter Natrium- und Triethanolaminsalze von 2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure	15,0 %

WO 96/41613

PCT/DE96/01046

13

Phase C

Siliconöl	q.s
Poly(isobutylmethacrylat)-co-methyl FOSEA)-g-	
Poly(dimethylsiloxan)	20 %
UV-Filter Oxybenzon	8 %

Der Anteil der Phasen A, B bzw. C betrug im Gesamtgemisch 45 % , 10 % bzw. 45 %.

\* Kaolin mit hohem Kaolinitgehalt und 0,5 - 10 Gew.-% sphärischem SiO<sub>2</sub>, das eine Teilchengröße < 5µm hat (gemäß Patentanmeldung P 44 45 064.8)..

Beispiel 5 (leichter Selbstbräuner mit hohem Sonnenschutz)Liposome mit DHA

Lecithin	10 %
Dihydroxyaceton (DHA)	10 %
Ethanol	7 %
Wasser	q.s

Das Dihydroxyaceton wird in Wasser gelöst und in Lecithin eingerührt. Danach wird Ethanol eingerührt und das Ganze gut homogenisiert.

Phase A

Perfluordekalin	q.s
TiO <sub>2</sub>	8 %

Phase B

Isopropanol	q.s
Schellack	1,5 %
UV-Filter Natrium- und Triethanolaminsalze von 2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure	10,0 %

Phase C

PPG-isostearylether	q.s
UV-Filter Butylmethoxydibenzoylmenthan	5,0 %
4-Methoxybenzylidencampher	8,0 %
Dihydroxyaceton-Liposome	10,0 %

WO 96/41613

PCT/DE96/01046

14

Beispiel 6Phase A

Perfluordekalin	q.s
TiO <sub>2</sub>	8 %
Melanin	1 %

Phase B

Ethanol	q.s
Schellack	1,5 %
Natrium- und Triethanolaminsalze von 2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure	15 %

Phase C

Jojobaöl	q.s
Isohexadecan	3 %
Oxybenzon	10 %
Octylmethoxycinnamat	15 %
Melanin löslich	3 %

Der Anteil der Phasen A, B bzw. C betrug im Gesamtgemisch  
35 % , 15 % bzw. 50 %.

Beispiel 7 (Make up mit Selbstbräuner und hohem Lichtschutz)Phase A

C <sub>12</sub> -C <sub>15</sub> -Alkylbenzoat	q.s.
UV-Filter TiO <sub>2</sub>	5 %
Zinkoxid	1,5 %
Kaolin*	4,5 %
pigmentierte Farben für Make up	2,0 %
lösliche Farben je nach Farbton	1,0 %
Melanin	1,0 %
DHA-Liposome gemäß Beispiel 5	10 %

Phase B

Schellack	1,0 %
Isopropanol	q.s
Natrium- und Triethanolaminsalze von 2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure	15 %



WO 96/41613

PCT/DE96/01046

15

Phase C

Siliconöl	q.s.
Poly(isobutylmethacrylat)-co-methyl FOSEA)-g-	
Poly(dimethylsiloxan)	20 %
Oxybenzon	8 %
Vitamin E	1 %
Melanin löslich	1,5 %

Beispiel 8

Es wurden 3 mg einer öligen Phase (auf Basis eines Lino-  
lates) pro cm<sup>2</sup> Haut bei 10 Probanden aufgetragen. Diese Phase  
enthielt 2 % Octylmethoxycinnamat (OMC) als UV-Filter. Darüber  
wurden 1 mg/cm<sup>2</sup> einer wäßrigen Phase aufgetragen. Die wäßrige  
Phase enthielt 3 % TiO<sub>2</sub>, so daß 4 mg/cm<sup>2</sup> insgesamt 0,14 mg  
OMC/cm<sup>2</sup> und 0,2 mg TiO<sub>2</sub>/cm<sup>2</sup> aufwiesen. Nach Messung des  
Lichtschutzfaktors nach dem Diffey-Verfahren ergab sich ein  
Durchschnittswert von LSF = 7,03.

Vergleichsbeispiel 1

Es wurde eine Vergleichsemulsion mit 4 mg/cm<sup>2</sup> Haut bei 10  
Probanden aufgetragen. Die Emulsion enthielt 1 % Titaniumdi-  
oxid-Filter und 1,5 % des OMC-Filters. Diese Vergleichsemul-  
sion enthielt somit die gleiche Menge UV-Filter wie die beiden  
Schichten in Beispiel 8 gemeinsam. Nach Messung des Licht-  
schutzfaktors nach dem Diffey-Verfahren ergab sich ein Durch-  
schnittswert von 4,97.

Der Vergleich zeigt deutlich, daß bereits bei zweischich-  
tiger Anordnung von Lichtschutzmitteln wesentliche Verbesse-  
rungen gegenüber den bekannten Emulsionen erreicht werden  
können.

WO 96/41613

PCT/DE96/01046

16

### Patentansprüche

1. Mehrphasiges Lichtschutzmittel, gekennzeichnet durch wenigstens zwei im wesentlichen flüssige Phasen, die voneinander getrennt vorliegen, wobei wenigstens eine Phase einen UV-Filter enthält, und sich die Phasen nach einem kurzen und schonenden Mischvorgang spontan trennen.

2. Lichtschutzmittel nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch wenigstens zwei im wesentlichen flüssige Phasen, die voneinander getrennt vorliegen, wobei wenigstens zwei der Phasen jeweils wenigstens einen UV-Filter enthalten, und sich die Phasen nach einem kurzen und schonenden Mischvorgang spontan trennen unter Verbleiben der jeweiligen UV-Filter in der Phase, in der sie ursprünglich enthalten waren.

3. Lichtschutzmittel nach Anspruch 2, gekennzeichnet durch wenigstens drei im wesentlichen flüssige Phasen, die voneinander getrennt vorliegen, wobei wenigstens zwei der Phasen jeweils einen UV-Filter enthalten, und sich die Phasen nach einem kurzen und schonenden Mischvorgang spontan trennen.

4. Lichtschutzmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß wenigstens eine der Phasen eine ölige Phase ist, und eine weitere Phasen eine nicht-ölige, ein Perfluorcarbon oder Perfluorcarbongemisch enthaltende Phase ist.

5. Lichtschutzmittel nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die ölige Phase ein lipophiles Lichtschutzmittel gelöst oder suspendiert enthält.

6. Lichtschutzmittel nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das lipophile Lichtschutzmittel ein UV-Filter ist, ausge-

WO 96/41613

PCT/DE96/01046

17

wählt aus der Gruppe, die aus Phenylbenzimidazolsulfonsäuresalzen, einem Salicylsäureester, einem Benzophenon, einem Zimtsäureester, einem Benzmalonsäureester, einem Triazin und einem Dibenzoylmenthan-Derivat sowie Dihydroxyaceton besteht, vorzugsweise ausgewählt unter 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon, 2-Ethyl-hexyl-p-methoxycinnamat, Natrium- und Triethanolaminsalzen von 2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure, Oxybenzon und Dihydroxyaceton.

7. Lichtschutzmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Phasen im wesentlichen kein Wasser enthalten.

8. Lichtschutzmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß eine nicht-ölige Phase ein hydrophiles Lichtschutzmittel suspendiert oder gelöst enthält.

9. Lichtschutzmittel nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß der als hydrophiles Lichtschutzmittel eingesetzte UV-Filter aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Titaniumdioxid, Zinkoxid oder einem Mischoxid (a) von  $\text{TiO}_2$  und  $\text{SiO}_2$  und/oder  $\text{Al}_2\text{O}_3$  oder (b) von  $\text{ZnO}$  und  $\text{SiO}_2$  und/oder  $\text{Al}_2\text{O}_3$  besteht.

10. Lichtschutzmittel nach Anspruch 3, bestehend aus drei Phasen, wobei

die Phase (A) ein oder mehrere Perfluorcarbone und darin verteilt als UV-Filter ein anorganisches Oxid oder Oxidgemisch umfaßt; und

die Phase (B) eine polymere filmbildende Verbindung oder einen polymeren Lack in einem organischen Lösungsmittel, gegebenenfalls im Gemisch mit einem UV-Filter umfaßt; und

die Phase (C) wenigstens ein spreitendes Hautöl und wenigstens einen darin enthaltenen lipophilen UV-Filter umfaßt.

WO 96/41613

PCT/DE96/01046

18

11. Lichtschutzmittel nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil der Phasen, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung 15 bis 35 Gew-% Phase (A), 5 bis 25 Gew-% Phase (B) und 25 bis 80 Gew-% Phase (C) beträgt.
12. Lichtschutzmittel nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß das organische Lösungsmittel ein Alkohol ist, insbesondere Isopropanol oder Ethanol.
13. Lichtschutzmittel nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß der polymere Lack Schellack ist.
14. Lichtschutzmittel nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich die Phase (D) umfaßt, bestehend aus einem von Phase (C) verschiedenen Öl und gegebenenfalls einem lipophilen UV-Filter.
15. Lichtschutzmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Phasen in einem Dispenser in räumlicher Trennung enthalten sind.
16. Lichtschutzmittel nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Phasen in dem Dispenser in Anteilen vorliegen, die ihren vorbestimmten Mischungsverhältnissen entsprechen.
17. Verfahren zur Herstellung eines Lichtschutzmittels, dadurch gekennzeichnet, daß wenigstens zwei voneinander getrennt vorliegende und im wesentlichen flüssige Phasen, von denen wenigstens eine Phase, vorzugsweise zwei Phasen einen UV-Filter enthält/enthalten, in einen Behälter entsprechend ihren vorbestimmten Mischungsverhältnissen eingebracht werden und dort voneinander getrennt oder räumlich voneinander getrennt vorliegen.

WO 96/41613

PCT/DE96/01046

## 19

18. Verfahren zum Auftragen eines Lichtschutzmittels auf die Haut, dadurch gekennzeichnet, daß in einem Dispenser räumlich getrennt vorliegende, im wesentlichen flüssige und wasserfreie Phasen, bestehend aus wenigstens

- (1) einer öligen Phase mit einem darin enthaltenen UV-Filter,
- (2) einer Phase mit einem polymeren Lack oder Filmbildner und gegebenenfalls einem UV-Filter und
- (3) einer ein oder mehrere Fluorcarbone und ein UV-Filter enthaltenden Phase unmittelbar vor dem Auftragen in vorbestimmten Mischungsverhältnissen miteinander vermischt und in gemischter Form auf die Haut aufgetragen und verteilt werden.

19. Verfahren nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, daß in die mit der Haut als unterste Phase in Kontakt kommende Phase als UV-Filter ein oder mehrere anorganische Pigmente eingearbeitet werden.

20. Verwendung eines Lichtschutzmittels aus wenigstens zwei oder drei flüssigen Phasen, die sich bei kurzzeitigem und schonendem Mischen miteinander im wesentlichen nicht mischen, zur Herstellung einer Schutzschicht auf der Haut gegen UVA- und/oder UVB-Strahlung durch Auftragen von getrennt vorliegenden und unmittelbar vor der Verwendung vermischten Einzelphasen des Lichtschutzmittels, wobei wenigstens zwei Phasen unterschiedliche UV-Filter enthalten, und Verreiben des Gemisches auf der Haut.

21. Verwendung nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß die mit der Haut als unterste Phase in Kontakt kommende Phase als UV-Filter ein oder mehrere anorganische Pigmente enthält.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/DE 96/01046

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC<sup>6</sup> : A 61 K 7/42

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC<sup>6</sup> : A 61 K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	DE, C, 4 426 952 (GOLDWELL GMBH) 12 October 1995 (12.10.95) whole document ---	1,2 4-6,8, 20
A	WO, A, 94/17 779 (BEIERSDORF AG) 18 August 1994 (18.08.94), page 5, line 15 - page 13, line 14 cited in the description ---	1-21
A	EP, A, 0 619 999 (TIOXIDE SPECIALTIES LTD)	1-6, 8-14



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

## \* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 September 1996 (17.09.96)

Date of mailing of the international search report

15 October 1996 (15.10.96)

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/DE 96/01046

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	19 October 1994 (19.10.94), claims.	
	WO, A, 94/22 419 (SCHERING-PLOUGH) 13 October 1994 (13.10.94), examples; claims.	1-18

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 96/01046

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES		
A 61 K 7/42 IPK6.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)		
A 61 K IPK6.		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehorende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P, X	DE, C, 4 426 952 (GOLDWELL GMBH) 12 Oktober 1995 (12.10.95), ganzes Dokument.	1, 2, 4-6, 8, 20
A	WO, A, 94/17 779 (BEIERSDORF AG) 18 August 1994 (18.08.94), Seite 5, Zeile 15 - Seite 13, Zeile 14 (in der Beschreibung genannt).	1-21
A	EP, A, 0 619 999 (TIOXIDE SPECIALTIES LTD) 19 Oktober 1994 (19.10.94), Patentansprüche.	1-6, 8-14
A	WO, A, 94/22 419	1-18
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Taugkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Taugkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
17 September 1996		15. 10. 96
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+ 31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter  IRMLER e.h.



-2-

PCT/DE 96/01046

Internationales Aktenzeichen

III.EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN (Fortsetzung von Blatt 2)		
Art *	Kennzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile	Betr. Anspruch Nr.
	(SCHERING-PLOUGH) 13 Oktober 1994 (13.10.94), Beispiele; Patentansprüche. -----	

## ANHANG

zum internationalen Recherchen-  
bericht über die internationale  
Patentanmeldung Nr.

## ANNEX

to the International Search  
Report to the International Patent  
Application No.

## ANNEXE

au rapport de recherche inter-  
national relatif à la demande de brevet  
international n°

PCT/DE 96/01046 SAE 135161

In diesem Anhang sind die Mitglieder  
der Patentfamilien der im obenge-  
nannten internationalen Recherchenbericht  
angeführten Patentdokumente angegeben.  
Diese Angaben dienen nur zur Unter-  
richtung und erfolgen ohne Gewähr.

This Annex lists the patent family  
members relating to the patent documents  
cited in the above-mentioned inter-  
national search report. The Office is  
in no way liable for these particulars  
which are given merely for the purpose  
of information.

La présente annexe indique les  
membres de la famille de brevets  
relatifs aux documents de brevets cités  
dans le rapport de recherche inter-  
national visée ci-dessus. Les renseigne-  
ments fournis sont donnés à titre indica-  
tif et n'engagent pas la responsabilité  
de l'Office.

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument Patent document cited in search report Document de brevet cité dans le rapport de recherche		Datum der Veröffentlichung Publication date Date de publication	Mitglied(er) der Patentfamilie Patent family member(s) Membre(s) de la famille de brevets	Datum der Veröffentlichung Publication date Date de publication
DE C1	4426952	12-10-95	JP A2 8040863	13-02-96
WO A1	9417779	18-08-94	DE A1 4303983	18-08-94
			EP A1 6109226	17-08-94
			EP A1 683661	29-11-95
			EP A1 683662	29-11-95
			JP T2 8506327	09-07-96
			JP T2 8506574	16-07-96
			WO A1 9417780	18-08-94
			AU A1 81397794	10-07-95
			DE A1 4342719	22-06-95
			WO A2 9517160	29-06-95
			WO A3 9517160	17-08-95
EP A2	619999	19-10-94	AU A1 57927794	20-10-94
			CA AA 2119434	15-10-94
			EP A3 619999	05-06-96
			GB A0 9307658	02-06-93
			GB A0 9405100	27-04-94
			GB A1 2278055	23-11-94
			JP A2 6305949	01-11-94
			ZA A 9402007	28-10-94
WO A1	9422419	13-10-94	AU A1 65249794	24-10-94
			CA AA 2159470	13-10-94
			EP A1 692958	24-01-96
			FI A 954599	28-09-95
			FI A0 954599	28-09-95
			JP T2 8503961	30-04-96
			NO A0 953885	29-09-95
			NO A 953885	29-11-95